

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019655

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C07C 47/09

B01D 53/14

B01D 53/18

C07C 51/47

(21)Application number : 11-191816

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1999

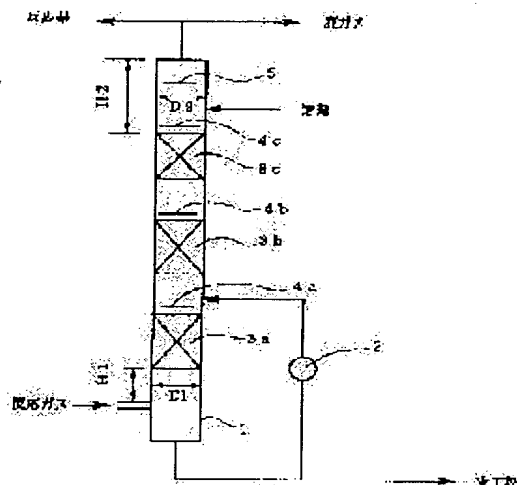
(72)Inventor : MATSUMOTO YUKIHIRO
NISHIMURA TAKESHI
INADA MISAO
SAKAMOTO KAZUHIKO

(54) METHOD AND APPARATUS FOR ABSORBING (METH)ACRYLIC ACID AND/OR (METH)ACROLEIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently absorbing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein while effectively preventing polymerization of (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein in an absorber, and also to provide an apparatus therefor.

SOLUTION: This method for absorbing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein is to install packings 3c having relatively higher scrubbing efficiency on the upstream side and packings and/or trays 3a, 3b having relatively lower polymerizing ability on the downstream side of a current containing a solvent in an absorber 1 where a gas containing (meth)acrylic acid and/or (meth)acrolein obtained by catalytic vapor phase oxidation is subjected to countercurrent contact with the solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19655

(P 2 0 0 1 - 1 9 6 5 5 A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 47/09		C07C 47/09	4D020
B01D 53/14		B01D 53/14	C 4H006
53/18		53/18	C
			D
C07C 51/47		C07C 51/47	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全7頁)			

(21) 出願番号 特願平11-191816

(22) 出願日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 松本 行弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 西村 武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

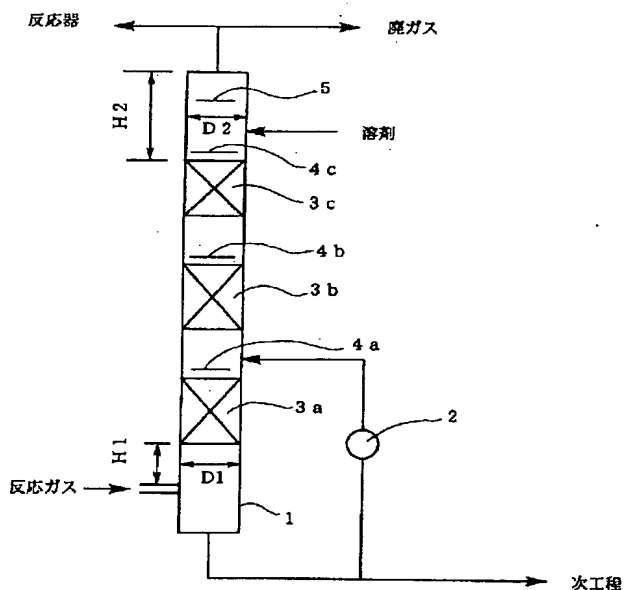
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸および/または (メタ) アクロレインの吸収方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 吸収塔において、(メタ) アクリル酸および/または (メタ) アクロレインの重合を効果的に防止しながら、効率よく吸収する方法及びその装置を提供する。

【解決手段】 接触気相酸化して得られた (メタ) アクリル酸および/または (メタ) アクロレイン含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物および/または棚段を設置することを特徴とする (メタ) アクリル酸および/または (メタ) アクロレインの吸収方法及びその製造装置により達成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物および/または棚段を設置することを特徴とする(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの吸収方法。

【請求項2】 前記上流側にガーゼ型規則充填物を、前記下流側にシート型規則充填物、グリッド型規則充填物、不規則充填物および棚段からなる群より選ばれた少なくとも一種を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記吸収塔内液相中の(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン濃度が3~60重量%を境界に前記上流側と下流側とに分ける請求項1又は請求項2に記載の方法。

【請求項4】 接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有ガスを吸収塔下部から投入し、塔底部から抜き出した(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有溶液の一部を外部熱交換器で冷却し、その冷却液を液ガス比が2~15L/Nm³となるように向流接触させる請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有ガスのガス入口ノズルを、 $H1 = (0.5 \sim 5) \times D1$ (但し、式中、H1はガス入口ノズル上端からトレイ最下段または充填物支持部材までの距離、D1は塔下部の直径を表す)となる位置に設ける請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 ガス入口ノズル上端からトレイ最下段または充填物支持部材までの空塔部ガス滞留時間を1~5秒とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 ガス出口ノズルを、 $H2 = (0.5 \sim 3) \times D2$ (但し、式中、H2は充填物最上部からガス出口ノズル下端までの距離、D2は塔上部の直径を表す)となる位置に設ける請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 さらに、吸収塔内上部にミストセパレーターを設置する請求項7に記載方法。

【請求項9】 充填塔最上部からガス出口ノズル下端までの空塔部ガス滞留時間を0.5~3秒とする請求項7又は請求項8に記載の方法。

【請求項10】 さらに、少なくとも一つの充填層の上部にオーバーフロー型の液分散器を用いる請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】 さらに、重合禁止剤を前記溶剤に加えてなる請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】 接触気相酸化して得られた(メタ)ア

クリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物および/または棚段を設置してなることを特徴とする(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの吸収装置。

【請求項13】 前記上流側にガーゼ型規則充填物、下流側にシート型規則充填物、グリッド型規則充填物、不規則充填物および棚段からなる群より選ばれた少なくとも一種が使われてなる請求項12に記載の装置。

【請求項14】 さらに、吸収塔内上部にミストセパレーターが設置されてなる請求項12又は請求項13に記載の装置。

【請求項15】 さらに、少なくとも一つの充填層の上部にオーバーフロー型の液分散器が設置されてなる請求項12~14のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン(以下、(メタ)アクリル酸等と称する。)の吸収方法及びその装置に関し、特に接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸等含有ガスを溶剤と接触させて捕集するための吸収塔において、(メタ)アクリル酸等の重合を防止しながら効率良く吸収する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン等を酸化触媒の存在下に分子状酸化含有ガスと接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸等の含有ガスを、(メタ)アクリル酸等の捕集塔に導いて溶剤と接触させて冷却、吸収捕集して(メタ)アクリル酸等の溶液を得ている。

【0003】 一般的技術として捕集塔の型式が充填式であり、特開平9-157218号公報には不規則な充填物(カスケードミニリング)、特開平8-176062号公報には、シート状規則充填物(メラパック)が用いられている。しかし、所定の(メタ)アクリル酸等の吸収効率を選ぶのに過大な塔高さを要したり、運転の経過時間とともに吸収塔内に重合物が付着し、経時的に吸収効率が低下してしまうことから、吸収塔の運転を停止し、重合物の除去作業を行うことが比較的頻繁に行われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、上記問題点を解消して(メタ)アクリル酸等の吸収塔において、(メタ)アクリル酸等の重合を防止しながら、効率よく吸収する方法及びその装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、接触気

相酸化して得られた（メタ）アクリル酸等の含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物および／または棚段を設置することを特徴とする（メタ）アクリル酸等の吸収方法、によって達成される。

【0006】また、本発明の目的は、接触気相酸化して得られた（メタ）アクリル酸等の含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物および／または棚段を設置してなることを特徴とする（メタ）アクリル酸等の吸収装置、によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明を（メタ）アクリル酸含有ガスを代表例として詳細に説明する。

【0008】プロピレン等を酸化触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られた（メタ）アクリル酸含有ガス（反応ガスともいう）は、反応器から一般的には200～350℃で出てきて、廃熱ボイラー、冷却器等を通過し、100～300℃で（メタ）アクリル酸の吸収塔に供給される。

【0009】吸収塔は、一般に、蒸留塔の下部から（メタ）アクリル酸含有ガスを塔内に導入し、一方、吸収塔の上部から（メタ）アクリル酸を吸収する溶剤を塔内導入して前記ガスと向流接触させて（メタ）アクリル酸を吸収する作用を有する。ここで、吸収塔としては、棚段塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔などの公知の吸収塔を用いることができる。かかる吸収塔は、通常、棚段塔または充填塔が好ましく、塔内装物として充填物・棚段がある。充填塔の場合には、その内部には表面積が大きく、通気性のある充填物が規則的にまたは不規則的に詰め込まれていて、充填物が詰め込まれた充填層の表面では気液の接触が行われる。

【0010】供給する溶剤には、水、有機酸含有水、高沸点の不活性疎水性有機液体（ジフェニルエーテル、ジフェニル等）など公知の溶剤を挙げることができ、これらを単独でもしくは混合して用いることができる。かかる溶剤には、（メタ）アクリル酸などの重合性物質の重合を防止するために、メトキノン、酢酸マンガ、ニトロソフェノール、クペロン、N-オキシ化合物、ジブチルチオカルバミン酸銅、フェノチアジン、またはヒドロキノンなどの公知の重合禁止剤を適宜加えることが好ましい。

【0011】本発明においては、前記溶剤からなる又は溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの吸収効率の相対的に高い充填物が、その下流側に（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの重合生成能の相対的に低い充填物および／または棚段が設置されてい

る。ここで、相対的に高い（低い）とは、複数の充填物を用いた場合に、その他のものよりもその性能が高い（低い）ことを意味する。例えば、重合生成能の相対的に低い充填物とは、吸収塔に複数の充填物を充填する場合、残りの充填剤と比較して重合生成能の低い充填物を意味する。通常、上流側とは、溶剤と（メタ）アクリル酸含有ガスを向流接触させることから、吸収塔の上部に位置し、下流側は吸収塔の下部が、すなわち（メタ）アクリル酸含有ガスの入口方向が該当する。

【0012】吸収塔内装物として充填物・棚段があり、一般的な塔における吸収効率として、ガーゼ型規則充填物が最も高く、シート型規則充填物、不規則充填物、グリッド型規則充填物、棚段の順になるが、棚段でも高性能なものは、シート型規則充填物、不規則充填物に同等なものもある。一方、（メタ）アクリル酸などの重合し易さに関しては、ガーゼ型規則充填物が最も高く、シート型規則充填物、不規則充填物、グリッド型規則充填物、棚段の順になる。

【0013】そのため、例えば、吸収効率を高くしようとしてガーゼ型規則充填物を用いると、ガーゼ型規則充填物は処理物を重合させ易いので重合の問題が発生し、長期運転が不可能となり、反対に重合を防止しようと、例えば、グリッド型規則充填物を用いると、吸収効率が低いため所定の効率を得るために、過大な塔高さが必要となる。そこで、溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側にガーゼ型規則充填物、その下流側にシート型規則充填物、不規則充填物、グリッド型規則充填物及び棚段よりなる群から選ばれた少なくとも一種、特に好ましくはシート型規則充填物および／または不規則充填物を使うことにより、重合防止能、吸収効率の両方を満足し、長期安定運転をすることが可能である。

【0014】ここで、ガーゼ型規則充填物には、スルーザパッキング（住友重機械工業社）、テクノパック（三井物産社）、エムシーパック（三菱化学エンジニアリング社）等、シート型規則充填物には、メラパック（住友重機械工業社）、テクノパック（三井物産社）、エムシーパック（三菱化学エンジニアリング社）等、グリッド型規則充填物には、フレキシグリッド（コーク社）など、不規則充填物には、ラシヒリング、ボーリング、カスケードミニリング（ドッドウェル社）、IMTP（ノートン社）など、棚段には、シーブトレイ、バルブトレイ、バブルキャップトレイ、バフフルトレイ、デュアルフロートレイ、スーパーフラクトレイ、リップルトレイ、ジェットトレイ等がある。

【0015】不規則充填物のなかでは、扁平な充填物であるカスケードミニリング、IMTPがほぼ規則に近い充填が可能のため、さらに重合防止能に優れ、吸収効率が高いために好ましい。

【0016】充填物を充填してなる充填層は、吸収塔全体に充填することも、または偏流を防止するために複数

の段に分けて充填層を形成することもできる。

【0017】吸収塔の処理条件としては、圧力、温度、吸収液組成、吸収液量によって決定され、温度が低く、吸収液量が多いのが好ましいが、次工程によって制約を受けるため、これらの要件を加味して適切な条件に設定される。

【0018】吸収塔は、通常、吸収塔内において、(メタ)アクリル酸含有ガスが向流接触する溶剤と接触する領域を含む塔をいう。したがって、一塔で吸収する場合や、複数塔で吸収する場合も含まれる。経済性の観点から、一塔で吸収するのが好ましい。

【0019】また、吸収塔内液相中の(メタ)アクリル酸濃度によって重合のし易さに変化することが認められており、(メタ)アクリル酸濃度に基づいて充填物の種類を変更することが好ましい。すなわち、通常、吸収の定常状態において、塔内液相中の(メタ)アクリル酸濃度が3~60重量%、好ましくは4~40重量%、更に好ましくは5~30重量%で、この液濃度より少ない方を溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側と、一方、この液濃度より多い方を下流側に分けることが好ましい。このように分けて充填物を充填した充填層または棚段を、通常、複数設置することにより、(メタ)アクリル酸の重合を抑制しながら、効率的に(メタ)アクリル酸を溶剤に吸収することが可能になる。(メタ)アクリル酸濃度が3~60重量%においては、この範囲の任意の濃度、例えば10重量%を境に上流側、下流側とすることも可能である。

【0020】さらに、接触気相酸化後、得られた(メタ)アクリル酸含有ガスを吸収塔下部より塔内に導入し、塔底部から抜き出した(メタ)アクリル酸溶液の一部は次工程である精製工程へ、残りの部分は外部冷却器で冷却し、その冷却液を吸収塔に導入して向流でガスと接触させ、ガス凝縮・冷却させることが好ましい。その際、通常、液ガス比が2~15L/m³、好ましくは3~12L/m³、更に好ましくは5~10L/m³となるように冷却液を循環させることが好ましい。この範囲に設定することにより、より(メタ)アクリル酸の吸収効率を高めることが可能である。ここで、冷却器としては、液体を間接的に冷却できる熱交換器であれば特に制限はされないが、多管式円筒型熱交換器、二重管式熱交換器、スパイラル式熱交換器、プレート式熱交換器などの公知の熱交換器を挙げることができる。また、冷却の程度は、吸収塔内のある箇所の温度が設定値になるように冷却される。一般的には、塔頂温度で制御されている。さらに、冷却器で得られた冷却液を吸収塔に循環する場合の吸収塔の位置は、通常、液抜きだし位置から1~10理論段数で投入するのがよく、1~5の理論段数が好ましく、2~4理論段数がさらに好ましい。

【0021】接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸含有ガスを、 $H1 = (0.5 \sim 5) \times D1$ (但し、

式中、H1はガス入口ノズル上部からトレイ最下段または充填物支持部材までの距離、D1は塔下部の直径を表す(もちろん、距離の単位と直径の単位とは同じである))となる位置から吸収塔内に導入することが好ましい。このような方法を採用することにより、H1値が小さい時の、ガスの偏流による吸収効率の低下、ガスの冷却不十分により液泡立ちや、充填層又は棚段での重合・フラッディングを防止できる。また、H1値が大きい場合の塔壁での重合付着物をなくすることができる。

【0022】また、ガス入口ノズル上端からトレイ最下段又は充填物支持部材までの空塔ガス滞留時間を1~5秒とすることが好ましい。このような方法を採用することにより、滞留時間が小さい時の、ガスの偏流による吸収効率の低下、ガスの冷却不十分により液泡立ちや、充填層又は棚段での重合・フラッディングを防止できる。また、滞留時間が大きい場合の塔壁での重合付着物をなくすることができる。

【0023】ガス出口ノズルを、 $H2 = (0.5 \sim 3) \times D2$ (但し、式中、H2は充填物最上部からガス出口ノズル下端までの距離、D2は塔上部の直径を表す(もちろん、距離の単位と直径の単位とは同じである))となる吸収塔の位置に開口せしめることが好ましい。このような方法を採用することにより、H2値が小さいときの、液の飛沫同伴を少なくし、ガス出口以降の機器・配管付着物を防止でき、吸収効率のロスの低減が可能である。また、H2値が大きい場合の塔壁での付着物をなくすることができる。

【0024】また、充填物最上部からガス出口ノズル下端までの空塔部ガス滞留時間を0.5~3秒とすることが好ましい。このような方法を採用することにより、滞留時間が小さいときの、液の飛沫同伴を少なくし、ガス出口以降の機器・配管付着物を防止でき、吸収効率のロスの低減が可能である。また、滞留時間が大きい場合の塔壁での付着物をなくすることができる。

【0025】上記充填物最上部からガス出口ノズル下端までの空塔部にミストセパレータを設置することが好ましい。かかる方法を採用することにより、液飛沫同伴の防止に更に効果的である。ここで、ミストセパレーターには、付着物詰まりを考慮して多孔板、波板、金網等の衝突板式などの公知の装置を用いることができる。

【0026】充填塔の場合には、吸収効率に関して塔内を下降する液の分散が最も重要である。そのため、液投入口ばかりでなく、充填層の高さが大きくなると、液の偏流を防止するために途中にも、少なくとも1箇所の充填層の上に液分散器を設置することが好ましい。一般的には、液分散器にパイプオリフィス方式や、ガスライザー・液穴ドリップ方式等が用いられるが、何れも、液穴である程度圧力をかけて多数の穴から均一に流すような設計になるため、穴径が小さくなり、穴が重合物等によってしばしば閉塞し、吸収効率の低下や、運転を余儀な

く停止する場合がある。そこで、オーバーフロー型の液分散器を用いることにより、吸収効率を維持でき、長期間運転を可能とすることができる。オーバーフロー型液分散器は、例えば、液分散管の上端に多数のノッチを切り、そこからオーバーフローで液分散させる形式のもの等である。

【0027】上記の(メタ)アクリル酸の吸収方法は、次の装置、例えば、接触気相酸化して得られた(メタ)アクリル酸含有ガスを溶剤と向流接触させる吸収塔において、前記溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側に吸収効率の相対的に高い充填物を、その下流側に重合生成能の相対的に低い充填物を詰めた充填層および/または棚段を設置してなることを特徴とする(メタ)アクリル酸の吸収装置によって達成される。

【0028】(メタ)アクリル酸吸収塔において、溶剤を含む液体の塔内の流れの上流側にガーゼ型規則充填物、その下流側にシート型規則充填物、グリッド型規則充填物、不規則充填物および棚段からなる群より選ばれた少なくとも一種を使う(メタ)アクリル酸の吸収装置が好ましい。

【0029】(メタ)アクリル酸吸収塔において、吸収塔内上部にさらにミストセパレーターが設置されてなる(メタ)アクリル酸の吸収装置が好ましい。

【0030】(メタ)アクリル酸吸収塔において、さらに少なくとも一つの充填層上部にオーバーフロー型の液分散器が設けられてなる(メタ)アクリル酸の吸収装置が好ましい。

【0031】(メタ)アクリル酸吸収塔において、 $H1 = (0.5 \sim 5) \times D1$ (但し、式中、 $H1$ はガス入口ノズル上端からトレイ最下段または充填物支持部材までの距離、 $D1$ は塔下部の直径を表す)となる関係を満たす位置に反応ガス入口ノズルを設けた(メタ)アクリル酸の吸収装置が好ましい。

【0032】(メタ)アクリル酸吸収塔において、吸収塔の処理ガスのガス出口ノズルを、 $H2 = (0.5 \sim 3) \times D2$ (但し、式中、 $H2$ は充填物最上部からガス出口ノズル下端までの距離、 $D2$ は塔上部の直径を表す)となる位置に設けた(メタ)アクリル酸の吸収装置が好ましい。

【0033】次に、図面を参照して本発明をより具体的に説明する。

【0034】図1は、本発明の一実施態様である冷却器を備える(メタ)アクリル酸吸収塔内部の説明図である。図1において、反応ガスは、吸収塔1の下部から塔内に入り、塔内を上昇し、向流で気液接触が繰り返されて反応ガス中に含まれる(メタ)アクリル酸が溶剤に吸収され、その後塔頂部から廃ガスとして放出され、または不活性ガスとして接触気相酸化用の反応器へ戻される。塔頂部から出てくるガスは、一部は反応器へリサイクルされ、残りは廃ガスとなる場合が多いが、全量廃ガ

スになる場合もある。また、溶剤は、吸収塔1の上部から、塔内に導入され、気液接触の際の(メタ)アクリル酸吸収成分として塔内を下降し、塔底部から抜き出され、一部は外部冷却器2で冷却して吸収塔に循環し、液ガス比を $2 \sim 15 \text{ L/Nm}^3$ の割合で向流接触させ、残部は(メタ)アクリル酸を必要により精製する次工程に送られる。

【0035】吸収塔1には、充填物を含む充填層3a、3b、3cが3層設けられている。充填層3aには不規則充填物を、充填層3bには不規則充填物を、充填層3cにはガーゼ型規則充填物が充填されている。この場合、充填層3cの液相の(メタ)アクリル酸濃度は60重量%以下である。

【0036】また、反応ガスの入口ノズルは、ガス入口ノズル上端から吸収塔1内のトレイ最下段または充填物支持部材までの距離 $H1$ と、ガス入口ノズル上端からトレイ最下段または充填物支持部材までの塔の直径 $D1$ (一定でない場合には、塔最下部での直径)とが、 $H1 = (0.5 \sim 5) \times D1$ の関係を満たすので、(メタ)アクリル酸の吸収効率が高い。さらに、ガス入口ノズル上端からトレイ最下段または充填物支持部材までにおいて、空塔内ガス滞留時間が1～5秒である。

【0037】吸収塔1の塔頂部に、吸収後の反応ガスの出口ノズルが設けられるが、ガス出口ノズルは、吸収塔1内の充填物最上部からガス出口ノズル下端までの距離 $H2$ と、充填物最上部からガス出口ノズル下端までの塔の直径 $D2$ (一定でない場合には、塔最上部での直径)とが、 $H2 = (0.5 \sim 3) \times D2$ の関係を満たすので、(メタ)アクリル酸の吸収効率が高い。さらに、最も上の充填層3c最上部からガス出口ノズル下端までにおいて、空塔内ガス滞留時間が0.5～3秒である。

【0038】吸収塔内上部、すなわちガス出口ノズルと充填物3c最上部(後述の液分散器を設けた場合には、液分散器)の間に、液飛沫同伴の防止の観点から、ミストセパレーター5が設置されている。

【0039】吸収塔1内の充填層3a、3b、3cのそれぞれの上部には、下降する液の分散効率を向上させるために、液分散器4a、4b、4cが設けられている。

【0040】図2は、本発明のその他の実施態様である冷却器を備える(メタ)アクリル酸吸収塔の説明図である。図2は、吸収塔を2塔設けた説明図である。図2において、反応ガスは、吸収塔1aの下部から塔内に入り、塔内を上昇し、向流で気液接触が繰り返されて反応ガス中に含まれる(メタ)アクリル酸が溶剤に吸収され、その後吸収塔1bでさらに向流で気液接触が繰り返され、塔頂部から廃ガスとして放出され、または不活性ガスとして接触気相酸化用の反応器へ戻される。塔頂部から出てくるガスは、一部は反応器へリサイクルされ、残りは廃ガスとなる場合が多いが、全量廃ガスになる場合もある。また、溶剤は、吸収塔1bの上部から、塔内

に導入され、気液接触の際の(メタ)アクリル酸吸収成分として塔内を下降し、吸収塔1bから抜き出された塔底液の一部は、外部冷却器2bで冷却して吸収塔1bに循環され、液ガス比を $2 \sim 15 \text{ L/Nm}^3$ の割合で向流接触し、残液は吸収塔1aの塔内を反応ガスと向流接触して下降し、吸収塔1aの塔底部から抜き出され、一部は外部冷却器2aで冷却して吸収塔に循環され、液ガス比を $2 \sim 15 \text{ L/Nm}^3$ の割合で向流接触させ、残部は(メタ)アクリル酸を必要により精製する次工程に送られる。また、外部冷却器2aの冷却能力を大きくして外部冷却器2bと吸収塔1bへの循環をなくすことは可能である。

【0041】吸収塔1aには、充填物を含む充填層3dが、吸収塔1bには、充填物を含む充填層3e、3fが合計で3層設けられている。この場合、吸収塔は2塔設けられているが、塔内において、反応ガスと溶剤の向流、気液接触が行われている領域を含む塔は分離して設けられていても、実質的に一塔であると解することができる。充填層3dにはシーブトレイを、充填層3eには不規則充填物を、充填層3fにはガーゼ型規則充填物が充填されている。この場合、充填層3fの液相の(メタ)アクリル酸濃度は $3 \sim 60$ 重量%以下である。

【0042】吸収塔1a内の充填層3d上部には液分散器4dを、吸収塔1b内の充填層3e、3fの上部には液分散器4e、4fが設けられているので、下降する液の分散効率を向上できる。

【0043】複数塔の場合は、吸収塔上部とは最終塔の上部(吸収操作完了時の廃ガス発生部分)を意味し、塔下部とは、1塔目下部(反応ガス供給部)から塔上部の

運転条件:

a) 反応ガス: 風量 $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$

組成: アクリル酸 5.8 容量%、水 15.5 容量%、

窒素 73.6 容量%、酸素 2 容量%、その他残部(酢酸、アルデヒド、プロピレンなど)

b) 塔頂圧力: 1000 mmHg 、塔頂温度 62.5°C

c) 冷却器2を通過する塔下部での循環量: $3 \text{ m}^3/\text{h}$

d) 塔頂から投入する溶剤: 水 50 L/h (重合禁止剤としてヒドロキノン 100 ppm 含む)

なお、吸収したアクリル酸は、図1における次工程から回収した。

【0049】比較例1

実施例1において、充填物をすべてスルザーBXに変更する以外は、同じ塔仕様、条件で運転した。塔最下部の液相中のアクリル酸濃度は 65.4 重量%であった。

【0050】5日で、塔の圧力損失が上昇し、運転が不可能になった。塔内点検したところ、塔下部に重合物が約 1 kg 付着していた。

【0051】比較例2

実施例1において、充填物3bをカスケードミニリング2PからスルザーBXへ、液分散器がオーバーフロー

下部までをいう。

【0044】以上、(メタ)アクリル酸含有ガスを入口ガスとして用いる場合を例として説明したが、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレイン含有ガスについてももちろん適用できる。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0046】実施例1

図1に示すような吸収塔1の下部から順に、内径(D1) 400 mm でカスケードミニリング2P(ドッドウェル社)の充填層長 $2000 \text{ mm} \times 1$ 節3a、内径(D2) 250 mm でカスケードミニリング2Pの充填層長 $2150 \text{ mm} \times 2$ 節3b、内径(D2) 250 mm でスルザーBX(住友重機械工業社)の充填層長 $1580 \text{ mm} \times 2$ 節3cからなり、反応ガス入口上端から塔最下部充填物支持部材までの距離(H1)が 1000 mm 、塔最上部充填物3cからガス入口までの距離が(H2)が 700 mm 、その上部空塔部にミストセパレーター5として 25% カットの多孔板3段、液分散器4a、4b、4cが全てオーバーフロータイプからなる吸収塔(材質は全てSUS316)を用いて、アクリル酸の吸収を以下に示す運転条件で行った。

【0047】1ヶ月、安定的にアクリル酸吸収効率 99.7% で稼働した。また、スルザーBX下部での液相中のアクリル酸濃度は 6.7 重量%であった。運転後、塔内点検を行い、塔内付着物量を測定すると、 0.01 kg であった。

【0048】

タイプからオリフィスパイプ方式に変更した以外は、同じ塔仕様、条件で1ヶ月運転した。

【0052】初期、アクリル酸吸収効率は 99.8% で、スルザーBX下部での液相中のアクリル酸濃度は 33.5 重量%であった。停止前アクリル酸吸収効率は 98.7% まで低下した。塔内点検をおこない、塔内付着物量を測定すると、 0.05 kg で、液分散器の穴は約 40% 閉塞していた。

【0053】比較例3

実施例1において、反応ガス入口上端から塔最下部充填物部材までの距離(H1)が 150 mm 、塔最上部充填物からガス出口までの距離(H2)が 100 mm 、塔内

部のミストセパレーターなし、冷却器 2 を通過する塔下部での循環量 $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ に変更する以外は、同じ塔仕様、条件で運転した。

【0054】1ヶ月運転後、塔内点検を行い塔内付着物を測定すると、 0.2 kg であった。また、塔頂パーラインにも付着物が認められた。

【0055】

【発明の効果】本発明の方法によれば、種類の異なる充填剤を用いることにより、効率的に(メタ)アクリル酸を吸収でき、さらに(メタ)アクリル酸の重合も十分に抑制できる。

【0056】本発明の吸収装置によれば、簡単な装置により、(メタ)アクリル酸の重合を抑制しながら、効率

よく(メタ)アクリル酸を吸収できる。

【図面の簡単な説明】

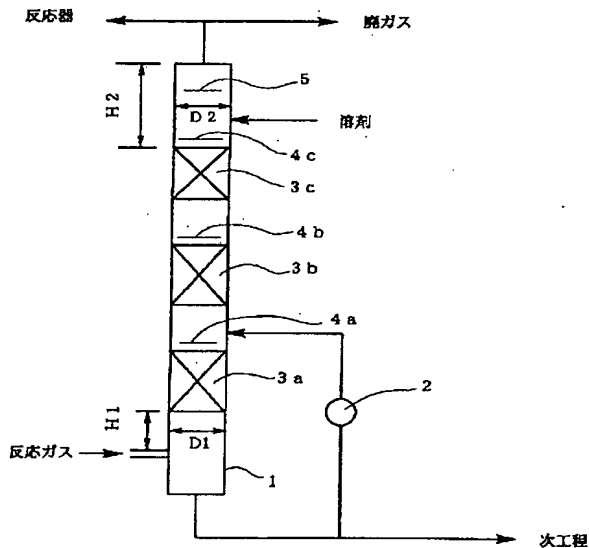
【図1】本発明の一実施態様である冷却器を備える吸収塔の説明図である。

【図2】本発明のその他の実施態様である冷却器を備える吸収塔内部の説明図である。

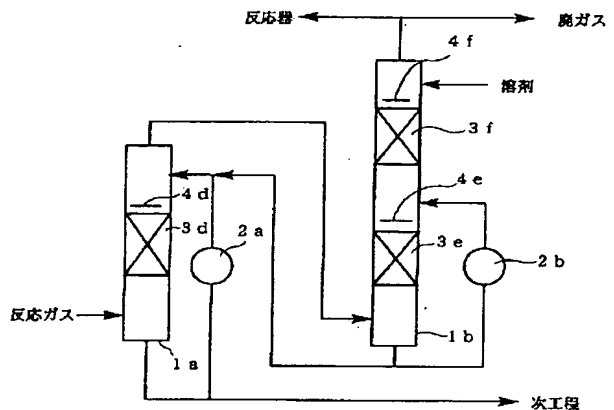
【符号の説明】

- 1、1 a、1 b…吸収塔
- 2、2 a、2 b…冷却器
- 3 a～3 f…充填層又は棚段
- 4 a～4 f…液分散器
- 5…ミストセパレーター

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲いな▼田 操

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 坂元 一彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4D020 AA08 BA15 BA19 BA23 BB03

BC01 CB08 CB10 CB18 CB25

CD01 DA01 DA03 DB03 DB05

DB12 DB20

4H006 AA02 AD17 BD82